

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-194457

(43)Date of publication of application : 21.07.1999

(51)Int.Cl.

G03C 5/29  
G03C 1/035  
G03C 1/09  
G03C 5/305  
G03C 5/31

(21)Application number : 10-001495

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 07.01.1998

(72)Inventor : MARUI TOSHIYUKI

**(54) METHOD FOR PROCESSING SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for processing a silver halide photographic sensitive material by which a high-quality image is stably obtained without causing any uneven development and residual dye stains or the like even in the case of processing with a small replenishing amount to a developing solution.

**SOLUTION:** This silver halide photographic sensitive material having at least one silver halide emulsion layer on a support is processed by developing and fixing and rinsing, and this silver halide emulsion layer comprises host flat silver halide grains having sites for forming epitaxial silver halide grains and it is processed with a developing solution and a fixing solution each containing substantially not any boric acid and its salt.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-194457

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月21日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
G 0 3 C 5/29  
1/035  
  
1/09  
5/305

識別記号

F I  
G 0 3 C 5/29  
1/035  
  
1/09  
5/305

H  
G

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-1495

(22) 出願日 平成10年(1998) 1月7日

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 丸井 俊幸

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀写真感光材料の処理方法

(57) 【要約】

【課題】 処理液の補充量が少ない処理システムでも濃度ムラや残色等の処理ムラの発生がなく、良質の画像が安定して得られるハロゲン化銀写真感光材料の処理方法の提供。

【解決手段】 支持体上に少なくとも一層のハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料を現像、定着、水洗するハロゲン化銀写真感光材料の処理方法において、該ハロゲン化銀乳剤層は、ホスト粒子が平板状ハロゲン化銀粒子で、かつエピタキシャル形成部分を有するハロゲン化銀粒子を含有するハロゲン化銀乳剤層からなり、実質的にホウ酸又はその塩を含有しない現像液、定着液で処理されることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に少なくとも一層のハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料を現像、定着、水洗するハロゲン化銀写真感光材料の処理方法において、該ハロゲン化銀乳剤層は、ホスト粒子が平板状ハロゲン化銀粒子で、かつエピタキシャル形成部分を有するハロゲン化銀粒子を含有するハロゲン化銀乳剤層からなり、実質的にホウ酸又はその塩を含有しない現像液及び定着液で処理されることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

【請求項2】 前記エピタキシャル形成部分を有するハロゲン化銀粒子が、下記(i)～(iii)の条件を満たすハロゲン化銀粒子であることを特徴とする請求項1に記載のハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

(i) ホスト粒子が(111)面を主平面とする平板状ハロゲン化銀粒子であり、円相当直径が0.5～5.0  $\mu\text{m}$ 、厚みが0.07～0.3  $\mu\text{m}$ である、(ii) エピタキシー接合部を形成する面心立方格子構造のエピタキシャル付着したハロゲン化銀突起部を含む、(iii) 上記ハロゲン化銀突起部は、ホスト粒子としての平板状ハロゲン化銀粒子の周縁部に位置する。

【請求項3】 支持体上に少なくとも一層のハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料を現像、定着、水洗するハロゲン化銀写真感光材料の処理方法において、該ハロゲン化銀乳剤層は主平面が(100)面で、かつ塩化銀含有率が30モル%以上であり、平均アスペクト比が2以上の平板状ハロゲン化銀粒子を含有するハロゲン化銀乳剤層からなり、実質的にホウ酸又はその塩を含有しない現像液及び定着液で処理されることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

【請求項4】 前記ハロゲン化銀乳剤層がセレン増感及び／又は還元増感されていることを特徴とする請求項1～3の何れか1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

【請求項5】 前記現像液が、レダクトン類を含有することを特徴とする請求項1～4の何れか1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

【請求項6】 前記現像液及び定着液の補充量が、処理するハロゲン化銀感光材料1  $\text{m}^2$ 当たり200  $\text{ml}$ 以下である自動現像処理システムで処理することを特徴とする請求項1～5の何れか1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はハロゲン化銀写真感光材料の処理方法に関し、更に詳しくは、迅速処理適性を有し、かつ、処理液の補充量が少ないシステムでも処理ムラや残色の発生がないハロゲン化銀写真感光材料の処理方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 1995年度より、写真処理廃液の海洋投棄が禁止され、焼却処理が行われているが、処理廃液の陸上処理はエネルギー及びコストの高騰を招き、処理廃液の抑制のため補充量の低減が望まれていた。しかし処理廃液の低減は、処理槽中の液の停滞時間を長くし処理液の酸化疲労を起こし、処理するハロゲン化銀写真感光材料（以後、感光材料ともいう）の濃度やガンマの低下又は濃度ムラや残色等の処理ムラを発生し、処理安定性が劣化するという欠点を有する。

10 【0003】 そこで、これらの欠点を改良する手段として、ハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズを小さくするとか、高アスペクト比で粒子厚みの小さい平板状のハロゲン化銀粒子を用いるなどの方法で、現像銀のカバーリングパワーを上げることにより、塗布銀量を下げる方法が知られている。

## 【0004】

20 【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、ハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズを小さくすると感度低下を招き、従って従来の感度を維持するためには増感が必要不可欠となる。今まで各種増感技術により、感光材料の銀量を低減することにより、処理時間の迅速化及び処理廃液の低減を進めてきたが、いまだ感光材料の上記各種処理ムラを生ずることなく所望の処理時間の迅速化及び処理廃液の低減が達成されていないのが現状である。

30 【0005】 本発明は上記実情に鑑みて提案されたものであり、その目的とするところは迅速処理適性を有し、かつ、処理液の補充量が少ない処理システムでも処理ムラの発生がなく、良質の画像が安定して得られる感光材料の処理方法を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明の上記目的は下記構成により達成される。

40 【0007】 1. 支持体上に少なくとも一層のハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料を現像、定着、水洗するハロゲン化銀写真感光材料の処理方法において、該ハロゲン化銀乳剤層は、ホスト粒子が平板状ハロゲン化銀粒子で、かつエピタキシャル形成部分を有するハロゲン化銀粒子を含有するハロゲン化銀乳剤層からなり、実質的にホウ酸又はその塩を含有しない現像液及び定着液で処理されることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

【0008】 2. 前記エピタキシャル形成部分を有するハロゲン化銀粒子が、下記(i)～(iii)の条件を満たすハロゲン化銀粒子であることを特徴とする前記1に記載のハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

50 【0009】 (i) ホスト粒子が(111)面を主平面とする平板状ハロゲン化銀粒子であり、円相当直径が0.5～5.0  $\mu\text{m}$ 、厚みが0.07～0.3  $\mu\text{m}$ である、(ii) エピタキシー接合部を形成する面心立方格子構造にエピタキシャル付着したハロゲン化銀突起部を含

む、(iii) 上記ハロゲン化銀突起部は、ホスト粒子である平板状ハロゲン化銀粒子の周縁部に位置する。

【0010】3. 支持体上に少なくとも一層のハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料を現像、定着、水洗するハロゲン化銀写真感光材料の処理方法において、該ハロゲン化銀乳剤層は主平面が(100)面で、かつ塩化銀含有率が30モル%以上であり、平均アスペクト比が2以上の平板状ハロゲン化銀粒子を含有するハロゲン化銀乳剤層からなり、実質的にホウ酸又はその塩を含有しない現像液及び定着液で処理されることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

【0011】4. 前記ハロゲン化銀乳剤層がセレン増感及び／又は還元増感されていることを特徴とする前記1～3の何れか1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

【0012】5. 前記現像液が、レダクトン類を含有することを特徴とする前記1～4の何れか1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

【0013】6. 前記現像液及び定着液の補充量が、処理するハロゲン化銀感光材料1m<sup>2</sup>当たり200ml以下である自動現像処理システムで処理することを特徴とする前記1～5の何れか1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

【0014】以下、本発明を詳細に説明する。従来感光材料に含有される平板状ハロゲン化銀粒子は常用のものであるが、該平板状ハロゲン化銀粒子については、例えばWilgusらの米国特許第4,434,226号明細書；Kofronらの米国特許第4,439,520号明細書；Solberらの米国特許第4,433,048号明細書；Yamadaらの米国特許第4,672,027号明細書；Sugimotoらの米国特許第4,665,012号明細書；Yamadaらの米国特許第4,679,745号明細書；Maskaskyの米国特許第4,713,320号明細書；Nottorfの米国特許第4,722,886号明細書；Sugimotoの米国特許第4,755,456号明細書；Godaの米国特許第4,755,617号明細書；Ellisの米国特許第4,801,522号明細書；Ikedaらの米国特許第4,806,461号明細書；Ohashiらの米国特許第4,835,095号明細書；Makinoらの米国特許第4,835,322号明細書；Daubendiekらの米国特許第4,914,014号明細書；Aidaらの米国特許第4,962,015号明細書；Ikedaらの米国特許第4,985,350号明細書；Pigginらの米国特許第5,061,609号明細書；Pigginらの米国特許第5,061,618号明細書；Tsaaurらの米国特許第5,147,771号明細書；Tsaaurらの米国特許第5,147,772号明細書；Tsaaurらの米国特許第5,147,773号明細書；Tsaaurら

の米国特許第5,171,659号明細書；Suttonらの米国特許第5,300,413号明細書；Deltonの米国特許第5,310,644号明細書；Changらの米国特許第5,314,793号明細書；Blackらの米国特許第5,334,495号明細書；Chaffeeらの米国特許第5,358,840号明細書及びDeltonの米国特許第5,372,927号明細書等に記載されている。

【0015】〈本発明の請求項1に係るハロゲン化銀粒子〉本発明の請求項1に係る平板状ハロゲン化銀粒子（以後、ハロゲン化銀粒子(A)ともいう）は上記各号明細書に記載される如き平板状ハロゲン化銀粒子をホスト粒子として調製した後、該ホスト粒子としての平板状ハロゲン化銀粒子（以後ホスト平板粒子ともいう）をエピタキシー成長を行うことにより得られる。該ホスト平板粒子のハロゲン組成は、臭化銀、沃臭化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀のうちの何れかが好ましい。沃化銀を含む場合、沃化銀含有率は0.1モル%～10モル%が好ましく、0.2モル%～6モル%が更に好ましく、0.4モル%～2モル%が特に好ましい。また、上記ホスト平板粒子に少量の塩化銀を含有させることは可能であり、例えば米国特許第5,372,927号明細書には、塩化銀含有率が0.4～20モル%の塩臭化銀平板状ハロゲン化銀粒子について記載している。

【0016】なお、本発明に用いられる上記ハロゲン化銀粒子(A)の好ましい1つの態様は、二つの対向する並行な主平面を有し、該主平面は(111)面であり、円相当直径は0.5～5.0μm、より好ましくは0.5～2.0μmであり、厚みは好ましくは0.07～0.3μmであり、より好ましくは0.1～0.3μmである。なお、ここでいう円相当直径とは、平均投影面積径（以下粒径ともいう）のことで、上記ハロゲン化銀粒子(A)の投影面積の円相当直径（該ハロゲン化銀粒子(A)と同じ投影面積を有する円の直径）で示され、厚みとは該ハロゲン化銀粒子(A)を形成する2つの平行な主平面間の距離を表す。

【0017】また、上記ハロゲン化銀粒子(A)は粒径分布の狭い単分散乳剤から得られるのが好ましく、具体的には（粒径の標準偏差／平均粒径）×100＝粒径分布の広さ(%)によって分布の広さを定義したとき、25%以下のものが好ましく、更に好ましくは20%以下のものであり、特に好ましくは15%以下である。また、上記ホスト平板粒子の厚みの分布が小さいことが好ましく、具体的には（厚みの標準偏差／平均厚さ）×100＝厚み分布の広さ(%)によって分布の広さを定義したとき25%以下のものが好ましく、更に好ましくは20%以下のものであり、特に好ましくは15%以下である。

【0018】また、上記ハロゲン化銀粒子(A)において、ハロゲン化銀突起部はホスト平板粒子の主平面(1

11) 面上又は周縁部の何れに形成しても好いが、周縁部に形成するのが好ましい。なお、ここでいう周縁部とは、上記ホスト平板粒子の主平面の外周と、該外周からの距離が該ホスト平板粒子の円相当直径の10%である点の集合により示される線分とで囲まれる範囲を指すこととする。

【0019】また、前記本発明のハロゲン化銀粒子(A)において、ハロゲン化銀突起部のハロゲン組成は、臭化銀、沃臭化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀のうちの何れかが好ましく、沃化銀を含む場合、沃化銀含有率は0.1~13モル%が好ましく、0.1~10モル%が更に好ましい。また、上記ハロゲン化銀突起部をホスト平板粒子に析出させる際、ハロゲン化物イオンを導入するが、複数のハロゲン化物イオンを導入する際は、銀との塩の溶解度が高いものから添加することが好ましい。

【0020】上記沃化銀の溶解度は臭化銀のそれよりも低く、また臭化銀の溶解度は塩化銀のそれよりも低いので、好ましい順序でハロゲン化物イオンを添加すると、塩化物イオンが接合部付近に付着するチャンスが最も高くなる。突起部が明確な層を形成し、塩化物イオン濃度の高い領域と低い領域を検出できる場合もあるが、好ましい順序でハロゲン化物を添加した場合には検出できないこともある。というのは、臭化物イオンも沃化物イオンも先に析出した塩化銀の塩化物をある程度置換する能力を有するからである。

【0021】本発明において、ハロゲン化銀エピタキシーを、ホスト平板粒子の周縁部に最も近くかつ平板状粒子の(111)面の50%未満を、好ましくは該ホスト平板粒子の(111)面のはるかに少ない割合、好ましくは25%未満、最も好ましくは10%未満、最適には5%未満を占める部分に制限することが好ましい。上記ホスト平板粒子が沃化物濃度の低い中央領域と沃化物濃度の高い側部に配置された領域とを含む場合には、ハロゲン化銀エピタキシーを、典型的には該ホスト平板粒子の縁部と角部を含む側部に配置された領域によって形成される部分に制限することが好ましい。

【0022】本発明の実施には公称量のハロゲン化銀エピタキシーは総銀(ホスト及びエピタキシーにおける銀を含む)に対して0.05モル%程度が有効である。ハロゲン化銀エピタキシーを総銀の50%未満に限定することが好ましい。一般的に、0.3~25モル%のハロゲン化銀エピタキシー濃度が好ましく、増感には濃度約0.5~15モル%が一般的に最適である。

【0023】ハロゲン化物イオンを導入するときの、ホスト平板粒子を含む乳剤液の温度は35~70℃の任意の温度で導入される。また、pAgは6~8.5、pHは4~9の範囲が好ましい。

【0024】ハロゲン化銀突起部をホスト平板粒子の周縁部に形成させる際、ハロゲン化物イオンを導入する前に、ハロゲン化銀突起部がエピタキシャル付着する際の

部位を限定する作用を有する化合物(以後サイトディレクターともいう)を添加することが必要である。サイトディレクターを添加しないと、ハロゲン化銀突起部がホスト平板粒子の周縁部のみならず、主平面上全体に析出する。

【0025】本発明に好ましく用いられるサイトディレクターは、ハロゲン化銀粒子の分光増感色素として当業界で一般に知られる化合物で任意のものでよく、具体的にはシアニン、メロシアニン、複合シアニン、複合メロシアニン、ホロボラー、ヘミシアニン、スチリル、及びヘミオキサノール色素等のうちハロゲン化銀とJ-凝集体を形成する化合物が好ましい。特に、緑色及び赤色吸収シアニン色素が好ましい。また、無機化合物のサイトディレクターとして、沃化物やチオシアン化物、セレンシアン化物なども用いることができる。

【0026】サイトディレクターを導入するときの、ホスト平板粒子を含む乳剤液の温度は35~70℃の任意の温度で導入される。好ましくは35~60℃である。

【0027】サイトディレクターを導入するときの、ホスト平板粒子を含む乳剤液のpAgは6~8.5、pHは4~9の範囲が好ましい。

【0028】(本発明の請求項3に係るハロゲン化銀粒子)本発明の請求項3に係るハロゲン化銀粒子(以後、ハロゲン化銀粒子(B)ともいう)は、乳剤層中に含まれるハロゲン化銀粒子の全投影面積の50%以上が(100)面を主平面とする平板状ハロゲン化銀粒子からなることが特徴であるが、好ましくは70%以上、さらに好ましくは90%以上である。

【0029】本発明において、ハロゲン化銀粒子(B)の主平面の形状は直角平行四辺形または直角平行四辺形の角が丸まった形状である。該直角平行四辺形の隣接辺比は10未満であるが、好ましくは5未満、更に好ましくは2未満である。また、角が丸みを帯びている場合の辺の長さは、その辺の直線部分を延長し、隣接する辺の直線部分を延長した線との交点との間の距離で表される。

【0030】上記ハロゲン化銀粒子(B)の平均粒径は0.15~5.0μmであることが好ましく、0.4~3.0μmであることが更に好ましく、最も好ましくは0.4~2.0μmであり、また、該ハロゲン化銀粒子(B)の平均厚さは0.01~1.0μmであることが好ましく、より好ましくは0.02~0.40μm、更に好ましくは0.02~0.30μmである。なお、上記ハロゲン化銀粒子(B)の粒径及び厚さは感度、その他写真特性を最良にするように最適化することができる。また、上記最適粒径、最適厚さは、感度、その他の写真特性に影響する他の因子として例えば親水性コロイド層の厚さ、硬膜度、化学熱成条件、感光材料の設定感度、銀付量等によって異なる。

【0031】本発明において、上記ハロゲン化銀粒子

(B)も粒径分布の狭い単分散乳剤から得られるのが好ましく、具体的には上述した(請求項1及び2におけるハロゲン化銀粒子(A)のホスト平板粒子の場合と同様に)分布の広さを定義したとき、25%以下のものが好ましく、更に好ましくは20%以下のものであり、特に好ましくは15%以下である。また、厚さの分布が小さいことが好ましい。具体的には、上述した(請求項1及び2におけるハロゲン化銀粒子(A)のホスト平板粒子の場合と同様に)分布の広さを定義したとき、25%以下のものが好ましく、更に好ましくは20%以下

【0032】本発明において、上記ハロゲン化銀粒子(B)は塩化銀を主成分とするハロゲン化銀粒子であり、塩化銀、塩臭化銀、塩沃化銀、塩沃臭化銀等を用いることができる。ここで、沃化銀の含有量は、ハロゲン化銀粒子全体での平均沃化銀含有率として1.0モル%以下が好ましいが、さらには0.5モル%以下が好ましい。

【0033】さらに、本発明でいう上記ハロゲン化銀粒子(B)は、二つの対向する平行な主平面を有する粒子をいい、粒子厚さに対する粒径の比(以下アスペクト比と称す)の平均値が1.3より大きいものをいう。ここで粒径とは平均投影面積径(以下粒径と記す)のことで、該ハロゲン化銀粒子(B)の投影面積の円相当直径(該ハロゲン化銀粒子(B)と同じ投影面積を有する円の直径)で示され、厚さとは該ハロゲン化銀粒子(B)を形成する2つの平行な主平面間の距離をいう。

【0034】また、上記ハロゲン化銀粒子(B)の平均アスペクト比は好ましくは2以上であり、より好ましくは2.0~15.0である。特に4~8が好ましい。また、上記平板状粒子は種々のハロゲン組成が可能であるが塩化銀を30モル%以上含有すること、更には50モル%以上含有することが好ましい。

【0035】ところで、上記ハロゲン化銀粒子(B)は米国特許5,320,938号記載の方法で調製することが出来る。即ち、(100)面を形成し易い条件下で沃度イオンの存在下、低塩素イオン濃度で核形成させることが好ましい。該核形成後はオストワルド熟成及び/又は成長を行い、所望の粒径、分布を有する平板状粒子を得ることが出来る。

【0036】例えば、まず第1の容器に銀塩溶液、沃素イオンを含んだハライド溶液、保護コロイド液を添加して核形成を行い、核形成後、その混合溶液を第2の容器に移し、そこで成長させる方法が好ましく用いられる。

【0037】なお、その際、成長を途中で一旦止め、これを種粒子とし、該種粒子上にハロゲン化銀を析出させる方法により成長させてもよい。具体的には反応容器に予め保護コロイドを含む水溶液及び種粒子を存在させ、必要に応じて銀イオン、ハロゲンイオン、或いはハロゲン化銀微粒子を供給して種粒子を成長させることができ

る。

【0038】本発明の上記ハロゲン化銀粒子(B)を作製するには、保護コロイド液のpC1は0.5~3.5の範囲にあることが好ましく、1.0~3.0が更に好ましく、1.5~2.5が最も好ましい。

【0039】また、上記ハロゲン化銀粒子(B)の作製において、核形成は銀塩溶液が保護コロイド液中に添加された時点から開始されるが、沃素イオンは、銀塩溶液と同時に又は銀塩溶液に先だてて添加されることが好ましく、最も好ましくは銀塩溶液に先だてて添加する場合である。

【0040】また上記ハロゲン化銀粒子(B)の作製において、沃素は沃化銀と塩化銀の固溶限界まで導入することが可能であるが、核形成開始時の保護コロイド液中のp1としては10モル%以下が好ましく、さらに好ましくは0.01モル%以上、10モル%以下であり、最も好ましくは0.05モル%以上、10モル%以下である。

【0041】さらにまた、上記ハロゲン化銀粒子(B)の作製において、核形成時における銀塩溶液の添加時間は5秒以上、1分未満が好ましい。また核形成時には銀塩溶液とハライド溶液がともに添加されることが好ましい。特に沃素イオンは添加されることが好ましい。また核形成時の保護コロイド液中の臭素イオンは、塩素イオンが50モル%以上存在する限りにおいて存在していてもよい。

【0042】本発明において、上記核の塩化銀含有率は50モル%以上であるが、好ましくは70モル%以上、更に好ましくは90モル%以上である。核形成時のpHは2~8が好ましい。また温度は30~90℃が好ましく、35~70℃が更に好ましい。核形成時に添加される銀量は総銀量の0.1~10モル%であることが好ましい。

【0043】本発明の上記ハロゲン化銀粒子(B)の作製において、アンモニア、チオエーテル、チオ尿素等の公知のハロゲン化銀溶剤を存在させることができる。また上記ハロゲン化銀粒子(B)の作製において、成長時は銀塩溶液とハライド溶液をダブルジェット法によって添加し、添加速度を粒子の成長に応じて、新核形成が起こらず、かつオストワルド熟成によるサイズ分布の広がりが無い速度、即ち新しい核が発生する速度の30~100%の範囲で徐々に変化させる方法により所望の粒径、分布を有する粒子を得ることができる。更に成長させる別の条件として、日本写真学会昭和58年年次大会要旨集88項に見られるように、ハロゲン化銀微粒子を添加し溶解、再結晶することにより成長させる方法も好ましく用いられる。特に沃化銀微粒子、臭化銀微粒子、沃臭化銀微粒子、塩化銀微粒子が好ましく用いられる。

【0044】本発明の上記ハロゲン化銀粒子(A)と(B)のハロゲン含有率及び平均ハロゲン含有率はEP



MA法(Electron Probe Micro Analyzer法)を用いることにより求めることができる。この方法は乳剤粒子を互いに接触しないようによく分散したサンプルを作製し、電子ビームを照射し、電子線励起によるX線分析を行うもので極微小な部分の元素分析を行える。この方法により、各粒子から放射される銀及びハロゲンの特性X線強度を求めることにより、個々の粒子のハロゲン化銀組成を決定できる。少なくとも50個の粒子についてEPMA法によりハロゲン含有率を求めれば、それらの平均からハロゲン含有率が求められる。

【0045】上記ハロゲン化銀粒子(A)のホスト平板粒子及びハロゲン化銀粒子(B)の平板状粒子は何れも粒子間のハロゲン含有量がより均一になっているのが好ましい。上記EPMA法により粒子間のハロゲン含有量の分布を測定したとき、相対標準偏差が35%以下、さらには20%以下であることが好ましい。なお、上記ハロゲン化銀粒子(A)及びハロゲン化銀粒子(B)を総称して本発明のハロゲン化銀粒子ともいう。

【0046】(本発明のハロゲン化銀粒子)本発明のハロゲン化銀粒子は転位を有していてもよい。転位は例えばJ. F. Hamilton, Phot. Sci. Eng. 57(1967)や、T. Shiozawa, J. Soc. Phot. Sci. Japan, 35, 213(1972)に記載の低温での透過型電子顕微鏡を用いた直接的な方法により観察することができる。即ち、乳剤から粒子に転位が発生する程の圧力をかけないように注意して取り出したハロゲン化銀粒子を電子顕微鏡観察用のメッシュに載せ、電子線による損傷(プリントアウト等)を防ぐように試料を冷却した状態で透過法により観察を行う。

【0047】このとき、粒子の厚みが厚いほど電子線が透過しにくくなるので、高圧型(0.25 $\mu$ mの厚さの粒子に対して200kV以上)の電子顕微鏡を用いた方がより鮮明に観察することができる。

【0048】本発明のハロゲン化銀粒子は、所謂ハロゲン変換型(コンバージョン型)の粒子であっても構わない。ハロゲン変換量は銀量に対して0.2モル%~0.5モル%が好ましく、変換の時期は物理熱成中でも物理熱成終了後でもよい。

【0049】ハロゲン変換の方法としては、通常ハロゲン変換前の粒子表面のハロゲン組成よりも銀との溶解度積の小さいハロゲン水溶液またはハロゲン化銀微粒子を添加する。このときの微粒子サイズとしては0.2 $\mu$ m以下が好ましく、より好ましくは0.02~0.1 $\mu$ mである。

【0050】また、本発明のハロゲン化銀粒子の最表面に沃化銀を含有させる場合、その方法としては、基盤となるハロゲン化銀粒子を含有する乳剤に硝酸銀溶液と沃度イオンを含有する溶液を同時添加する方法、沃化銀、

沃臭化銀または塩沃臭化銀等のハロゲン化銀微粒子を添加する方法、沃化カリウムまたは沃化カリウムと臭化カリウムの混合物、沃度イオンを放出する有機化合物等の添加法などが適用できる。

【0051】これらのうち好ましいのはハロゲン化銀微粒子を添加する方法である。特に好ましいのは沃化銀微粒子の添加及び沃度イオンを放出する有機化合物の添加である。上記の最表面の沃化銀含有率を調整する時期は、ハロゲン化銀結晶の製造工程の最終的過程から化学熱成工程、更にハロゲン化銀乳剤の塗布直前の調液工程終了までの間に選ぶことができるが、化学熱成工程終了までに調整することが好ましい。ここで言う化学熱成工程とは、本発明のハロゲン化銀乳剤の物理熱成及び脱塩操作が終了した時点から、化学増感剤を添加し、その後化学熱成を停止するための操作を施した時点までの間を指す。又、ハロゲン化銀微粒子の添加は時間間隔をとって数回に分けて行ってもよいし、該微粒子の添加後に、更に別の化学熱成済み乳剤を加えてもよい。

【0052】ハロゲン化銀微粒子を添加する際の本発明のハロゲン化銀乳剤の温度は、30~80 $^{\circ}$ Cの範囲が好ましく、更には40~65 $^{\circ}$ Cの範囲が特に好ましい。又、本発明は添加するハロゲン化銀微粒子が、添加後塗布直前までの間に一部もしくは全部が消失する条件で実施されることが好ましく、更に好ましい条件は添加したハロゲン化銀微粒子の20%以上が塗布直前において消失していることである。

【0053】《本発明のハロゲン化銀粒子の製造》本発明のハロゲン化銀粒子の製造に当たっては、製造時の攪拌条件が極めて重要である。攪拌装置としては特開昭62-160128号公報に示される添加液ノズルを攪拌機の母液吸入口に近く液中に設置した装置が特に好ましく用いられる。この際の攪拌回転数は100~1200rpmにすることが好ましい。

【0054】本発明のハロゲン化銀粒子は粒子を形成する過程及び/又は成長させる過程で、カドミウム塩、亜鉛塩、鉛塩、タリウム塩、イリジウム塩(錯塩を含む)、ロジウム塩(錯塩を含む)、及び鉄塩(錯塩を含む)から選ばれる少なくとも1種を用いて金属イオンを添加し、粒子内部及び/または粒子表面にこれらの金属元素を含有させることが好ましい。

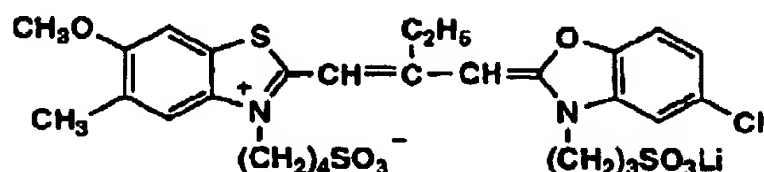
【0055】本発明において現像速度を促進するために脱塩工程前にハロゲン化銀溶剤を添加することも好ましい。例えば、チオシアン酸化合物(チオシアン酸カリウム、チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸アンモニウム等)を銀1モル当たり $1 \times 10^{-3}$ モル以上、 $3 \times 10^{-3}$ モル以下加えることが好ましい。

【0056】本発明において、前記ハロゲン化銀粒子(A)及びハロゲン化銀粒子(B)の保護コロイド用分散媒としてはゼラチンを用いることが好ましく、該ゼラチンとしてはアルカリ処理ゼラチン、酸処理ゼラチン、

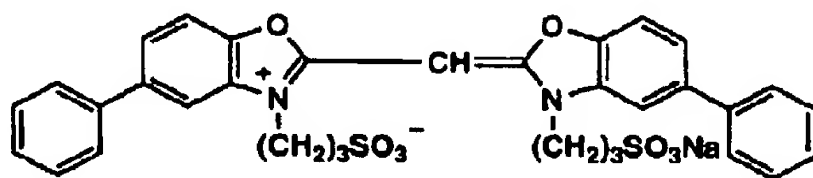
低分子量ゼラチン（分子量が2万～10万）、フタル化ゼラチン等の修飾ゼラチンが用いられる。また、これ以外の親水性コロイドも使用できる。具体的にはリサーチ・ディスクロージャー誌（Research Disclosure、以下RDと略す）第176巻No. 17643（1978年12月）の項に記載されているものが挙げられる。

【0057】また、本発明のハロゲン化銀粒子の作製において、該ハロゲン化銀粒子の成長時に不要な可溶性塩＊

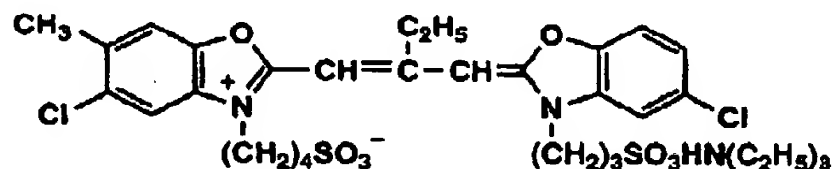
D—1



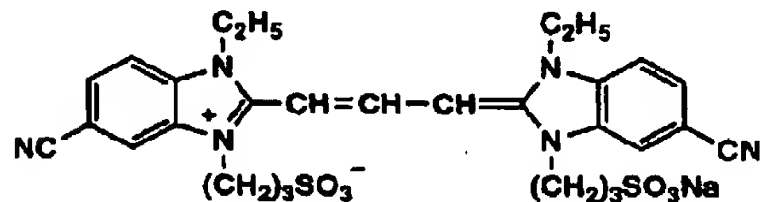
D—2



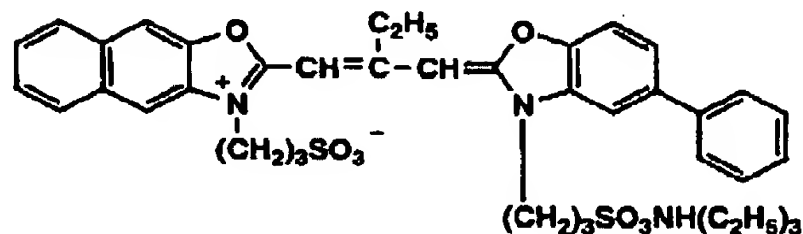
D—3



D—4



D—5



【0060】

＊類を除去してもよいし、或いは含有させたままでもよい。該塩類を除去する場合にはRD第176巻No. 17643のII項に記載の方法に基づいて行うことができる。

【0058】《増感剤》上記本発明のハロゲン化銀粒子は分光増感色素で分光増感されることが好ましく、具体的な化合物としては以下の化合物が挙げられる。

【0059】

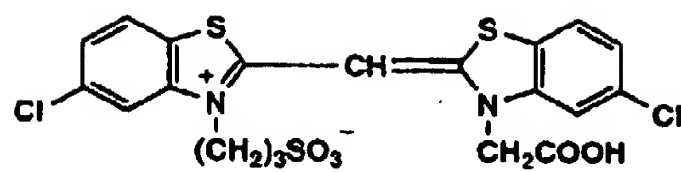
【化1】

【化2】

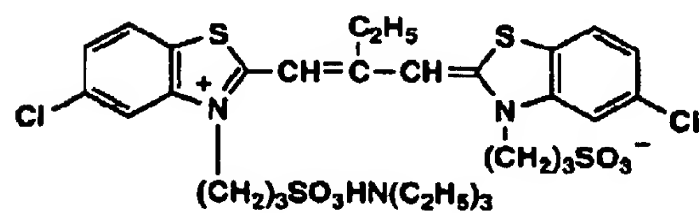


13  
D-6

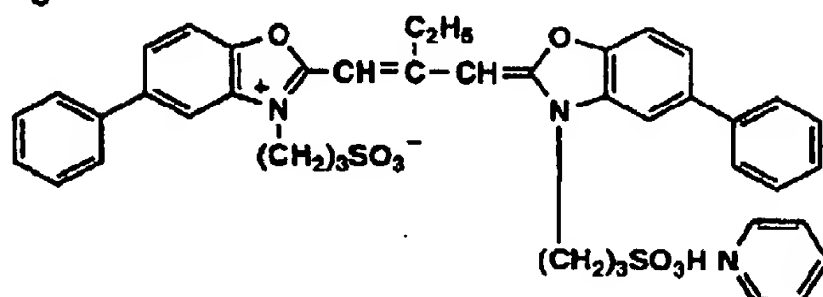
14



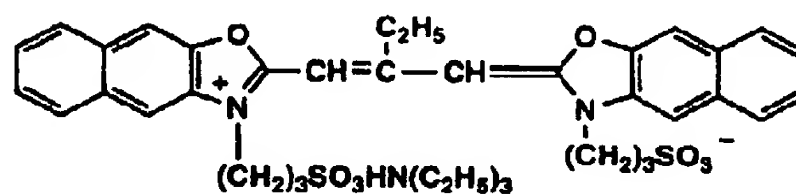
D-7



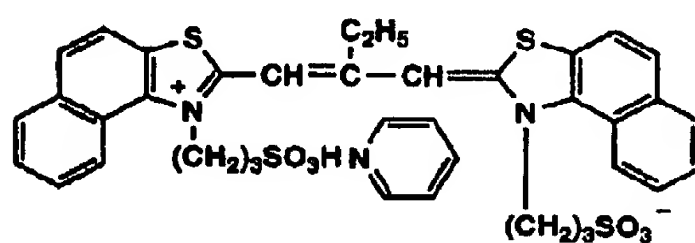
D-8



D-9

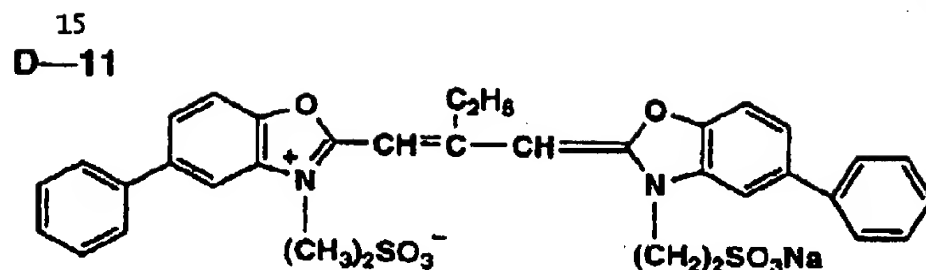


D-10

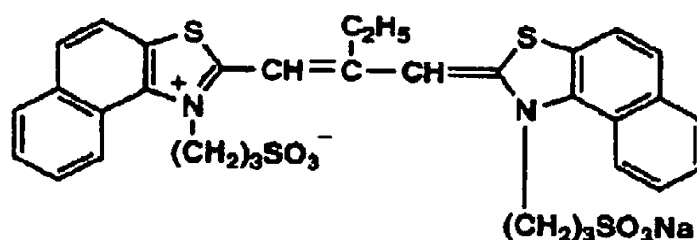


[0061]

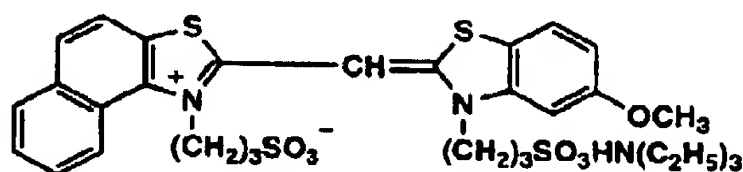
[化3]



D-12



D-13



【0062】これらの分光増感色素を水系溶媒中にて機械的に粉碎、分散し、 $1\mu\text{m}$ 以下の固体微粒子状にするには種々の分散機が有効に用いられる。具体的には高速攪拌機、ボールミル、サンドミル、コロイドミル、超音波分散機等が用いられる。本発明においては高速攪拌機が好ましい。

【0063】増感色素は単独又は組み合わせて用いてもよく、組み合わせは特に強色増感の目的でしばしば用いられる。また、増感色素とともにそれ自身、分光増感性を持たない色素或いは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感作用を示す物質を乳剤層中に含有してもよい。例えば含窒素異節環核基であって置換されたアミノスチルベン化合物（例えば米国特許2,933,390号、同3,635,721号の各号明細書に記載のもの）、芳香族有機酸ホルムアルデヒド縮合物（例えば米国特許3,743,510号明細書に記載のもの）、カドミウム塩、アザインデン化合物などを含有してもよい。

【0064】なお、エピタキシャルハロゲン化銀粒子の場合、分光増感色素の添加の時期はハロゲン化銀突起部形成時に添加するサイトディレクターをもって、分光増感としても良いし、さらに分光増感するならハロゲン化銀突起部形成以降～乳剤塗布液の調製まえの任意の時期に添加してもよい。

【0065】以下に本発明における還元増感について説明する。

【0066】ハロゲン化銀乳剤の製造工程は、粒子形成、脱塩、化学増感などの工程に大別される。粒子形成

は核形成、熟成、成長などに分かれる。これらの工程は一律に行われるものでなく工程の順番が逆になったり、工程が繰り返されたりする。還元増感をハロゲン化銀乳剤の製造工程中に施すというのは基本的にはどの工程で行ってもよいことを意味する。還元増感は粒子形成の初期段階である核形成時でも物理熟成時でも、成長時でもよく、また還元増感以外の化学増感に先立って行ってもこの化学増感以降に行ってもよい。金増感を併用する化学増感を行なう場合には好ましくないかぶりを生じないよう化学増感に先立って還元増感を行なうのが好ましい。最も好ましいのはハロゲン化銀粒子の成長中に還元増感する方法である。ここで成長中とは、ハロゲン化銀粒子が物理熟成あるいは水溶性銀塩と水溶性ハロゲン化アルカリの添加によって成長しつつある状態で還元増感を施す方法も、成長途中に成長を一時止めた状態で還元増感を施した後にさらに成長させる方法も包含することを意味する。

【0067】本発明の還元増感とは、ハロゲン化銀乳剤に公知の還元剤を添加する方法、銀熟成と呼ばれる $\text{pAg}$  1～7の低 $\text{pAg}$ の雰囲気中で成長させるか、あるいは熟成させる方法、高 $\text{pH}$ 熟成と呼ばれる $\text{pH}$  8～11の高 $\text{pH}$ の雰囲気中で成長させるか、あるいは熟成させる方法のいずれかを選ぶことができる。また2つ以上の方法を併用することもできる。

【0068】還元増感剤を添加する方法は還元増感のレベルを微妙に調節できる点で好ましい方法である。

【0069】還元増感剤として第一錫塩、アミンおよびポリアミン酸、ヒドラジン誘導体、ホルムアミジンスル

フィン酸、シラン化合物、ボラン化合物などが公知である。本発明にはこれらの公知の化合物から選んで用いることができ、また2種以上の化合物を併用することもできる。還元増感剤として塩化第一錫、二酸化チオ尿素、ジメチルアミンボランが好ましい化合物である。還元増感剤の添加量は乳剤製造条件に依存するので添加量を選ぶ必要があるが、ハロゲン化銀1モル当り $10^{-7}$ ~ $10^{-8}$ モルの範囲が適当である。

- (A-1) L-アスコルビン酸
- (A-2) L-アスコルビン酸ナトリウム
- (A-3) L-アスコルビン酸カリウム
- (A-4) DL-アスコルビン酸
- (A-5) D-アスコルビン酸ナトリウム
- (A-6) L-アスコルビン酸-6-アセテート
- (A-7) L-アスコルビン酸-6-パルミテート
- (A-8) L-アスコルビン酸-6-ベンゾエート
- (A-9) L-アスコルビン酸-5, 6-ジアセテート
- (A-10) L-アスコルビン酸-5, 6-O-イソプロピリデン

本発明に用いられるアスコルビン酸化合物は、従来還元増感剤が好ましく用いられている添加量に比較して多量用いることが望ましい。本発明に用いられるアスコルビン酸化合物は乳剤の粒子サイズ、ハロゲン組成、乳剤調製の温度、pH、pAgなどの要因によって好ましい添加量が依存するが、ハロゲン化銀1モル当り $5 \times 10^{-5}$ ~ $1 \times 10^{-3}$ モルの範囲から選ぶことが望ましい。さらに好ましくは $5 \times 10^{-4}$ ~ $1 \times 10^{-2}$ モルの範囲から選ぶことが好ましい。特に好ましいのは $1 \times 10^{-3}$ ~ $1 \times 10^{-2}$ モルの範囲から選ぶことである。

【0073】なお、米国特許第2, 487, 850号明細書には「還元増感剤として錫化合物の用いることのできる添加量として $1 \times 10^{-7}$ ~ $4.4 \times 10^{-6}$ モル」と記載している。また特開昭57-179835号公報には二酸化チオ尿素の添加量としてハロゲン化銀1モル当り約0.01mg~約2mg、塩化第一錫として約0.01mg~約3mgを用いるのが適当であると記載している。

【0074】還元増感剤は、水あるいはアルコール類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類などの溶媒に溶かし、粒子形成中、化学増感前あるいは後に添加することができる。乳剤製造工程のどの過程で添加してもよいが、特に好ましいのは粒子成長中に添加する方法である。あらかじめ反応容器に添加するのもよいが、粒子形成の適当な時期に添加する方が好ましい。また水溶性銀塩あるいは水溶性アルカリハライドの水溶液にあらかじめ還元増感剤を添加しておき、これらの水溶液を用いて粒子形成してもよい。また粒子形成に伴って還元増感剤の溶液を何回かに分けて添加しても連続して長時間添加するのも好ましい方法である。

【0075】本発明に係わるハロゲン化銀粒子の化学熱成の方法は、還元増感と金増感、硫黄増感、カルコゲン化合物による増感やそれらの組み合わせが好ましく用い

\* $10^{-3}$ モルの範囲が適当である。

【0070】本発明の還元増感剤としてアスコルビン酸および誘導体を用いることもできる。

【0071】アスコルビン酸およびその誘導体（以下、「アスコルビン酸化合物」という。）の具体例としては以下のものが挙げられる。

【0072】

られる。

【0076】化学増感法としては、いわゆる硫黄増感、金増感、周期律表VIII族の貴金属（例えばPd、Pt等）による増感、及びこれらの組み合わせによる増感法を用いることができる。中でも金増感と硫黄増感との組み合わせ、あるいは金増感とセレン化合物による増感との組み合わせが好ましい。セレン化合物の添加量は任意に設定できるが、好ましくは化学増感の際にチオ硫酸ナトリウムと併用することが好ましい。更に好ましくはセレン化合物とチオ硫酸ナトリウムのモル比が2:1以下、更に好ましくは1:1以下のモル比で使用することが好ましい。

【0077】セレン増感の場合、使用するセレン増感剤は従来公知の広範な種類のセレン化合物を使用することが出来る。有用なセレン増感剤としては、コロイドセレン金属、イソセレンシアネート類（例えばアリルイソセレンシアネート等）、セレン尿素類（例えば、N, N-ジメチルセレン尿素、N, N, N'-トリエチルセレン尿素、N, N, N'-トリメチル-N'-ヘプタフルオロプロピルカルボニルセレン尿素、N, N, N'-トリメチル-N'-4-ニトロフェニルカルボニルセレン尿素等）、セレンケトン類（例えば、セレンアセトン、セレンアセトフェノン等）、セレンアミド類（例えば、セレンアセトアミド、N, N-ジメチルセレンベンズアミド等）、セレンカルボン酸類及びセレンエステル類（例えば、2-セレンプロピオン酸、メチル-3-セレンブチレート等）、セレンフォスフェート類（例えば、トリ-p-トリセレンフォスフェート等）、セレナイド類（トリフェニルフォスフィンセレナイド、ジエチルセレナイド、ジエチルジセレナイド等）が挙げられる。特に好ましいセレン増感剤は、セレン尿素類、セレンアミド類、及びセレンケトン類、セレナイド類である。

【0078】セレン増感剤の使用量は、使用するセレン

化合物、ハロゲン化銀粒子、化学熱成条件などにより変わるが、一般にハロゲン化銀 1 mol あたり  $10^{-3}$  ~  $10^{-4}$  mol 程度を用いる。添加方法は使用するセレン化合物の性質に応じて水またはメタノール、エタノールなどの有機溶媒の単独または混合溶媒に溶解して添加する方法でも良い。また、ゼラチン溶液とあらかじめ混合して添加する方法、あるいは特開平 4-140739 号に開示されている方法で有機溶媒可溶性の重合体との混合溶液の乳化分散物の形態で添加する方法でも良い。

【0079】セレン増感剤を用いる化学熱成の温度は 40 ~ 90 度の範囲が好ましく、より好ましくは 45 ~ 80 度である。また pH は 4 ~ 9、pAg は 6 ~ 9、5 の範囲が好ましい。

【0080】化学増感時または終了時に沃素イオンを供給することは感度や色素吸着の点から好ましい。特に沃化銀の微粒子の形態で添加する方法が好ましい。

【0081】化学増感をハロゲン化銀に吸着性を持つ化合物の存在下で行うことも好ましい。化合物として特にアゾール類、ジアゾール類、トリアゾール類、テトラゾール類、インダゾール類、チアゾール類、ビリミジン類、アザインデン類、特にこれらのメルカプト基を有する化合物やベンゼン環を有する化合物が好ましい。

【0082】米国特許 3,615,613 号、同 3,615,641 号、同 3,617,295 号、同 3,635,721 号等の各号明細書に記載の組み合わせはとくに有用である。

【0083】〈結合剤その他〉本発明に用いられる感光材料中の親水性コロイドや結合剤としてはゼラチンを用いることが好ましいが、それ以外の親水性コロイドも用いることができる。例えばゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼイン等のタンパク質ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロース硫酸エステル類の如きセルロース誘導体、アルギン酸ソーダ、デキストラン、澱粉誘導体などの糖誘導体、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分アセタール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾール等の単独もしくは共重合体の如き多種の合成親水性高分子物質を用いることができる。特にゼラチンとともに平均分子量 5,000 から 10 万のデキストランやポリアクリルアミドを併用することが好ましい。

【0084】ゼラチンには石灰処理ゼラチン、酸処理ゼラチン、Bull. Soc. Sci. Phot. Japan, No. 16, 30 頁 (1966) に記載されるような酵素処理ゼラチンの他、ゼラチン誘導体（ゼラチンに例えば酸ハライド、酸無水物、イソシアナート類、プロモ酢酸、アルカンサルトン類、ビニルスルホンアミド類、マレインイミド化合物類、ポリアルキレンオキシド

類、エポキシ化合物類等の種々の化合物を反応させて得られるもの）が包含される。

【0085】〈散乱光カット用染料〉本発明のハロゲン化銀乳剤層ないし該乳剤層以外の構成層のいずれか任意の少なくとも 1 層に現像処理中に脱色又は／及び流出可能な染料を含有させると、高感度、高鮮鋭度で、かつ迅速処理適性を有した感光材料が得られる。感光材料に用いられる染料としては、感光材料に応じて、所望の波長を吸収して該波長の影響を除くことにより、鮮鋭性を向上させ得るような染料から適宜に選択して使用することが出来る。該染料は感光材料の現像処理中に脱色若しくは流出し、画像完成時には着色が視認出来ない状態となっていることが好ましい。

【0086】染料を固体微粒子状分散物として添加することも好ましい。染料の固体微粒子状分散物を製造する方法としては、具体的には、界面活性剤を使用して例えばボールミル、振動ミル、遊星ミル、サンドミル、ローラミル、ジェットミル、ディスクインペラーミル等の微分散機を用いて調製することができる。また、染料を弱アルカリ性水溶液に溶解した後、pH を下げて弱酸性とすることによって微粒子状固体を析出させる方法や染料の弱アルカリ性溶解液と酸性水溶液を、pH を調整しながら同時に混合して微粒子状固体を作製する方法によって染料の分散物を得ることができる。染料は単独で用いてもよく、また、2 種以上を混合して用いてもよい。2 種以上を混合して用いる場合には、それぞれ単独に分散した後混合してもよく、また、同時に分散することもできる。

【0087】染料を添加含有せしめる構成層は、ハロゲン化銀乳剤層若しくはそれより支持体に近い層又はその両方であることが好ましく、更に好ましくは、透明支持体に隣接した塗設層中に添加するのが効果的である。染料は支持体に近い側でその濃度が高いことが好ましい。

【0088】上記染料の添加量は、鮮鋭性の目標に応じて、変えることが出来る。好ましくは、0.2 ~ 20 mg/m<sup>2</sup>、より好ましくは、0.8 ~ 15 mg/m<sup>2</sup> である。

【0089】本発明の感光材料において、ハロゲン化銀乳剤層を着色する場合には、塗布前のハロゲン化銀乳剤液中に、また親水性コロイドの水溶液に染料を加えて、これらの液を支持体上に直接或いは他の親水性コロイド層を介して種々の方法で塗布すれば良い。

【0090】前記した如く染料は支持体に近い側でその濃度が高いことが好ましいのであるが、このように染料を支持体に近い側に固定しておくためにモルダント剤を用いることが出来る。例えば、前記した染料の少なくとも 1 種と結合させるものとして、非拡散性モルダント剤を用いることが出来る。

【0091】非拡散性モルダントと染料を結合させる方法は、当業界で知られている種々の方法にて行われる

が、特に、ゼラチンバインダー中にて結合させる方法が好ましく適用される。その他、適当なバインダー中にて結合せしめ、ゼラチン水溶液中に超音波等にて分散させる方法も適用出来る。

【0092】また、結合比は化合物により一様ではないが、通常水溶性染料1部に対して、非拡散性モルダントを0.1部から10部にて結合させる。そして、水溶性染料として添加する量は、非拡散性モルダントと結合させているため、該染料を単独で用いるよりも多量に用いることが出来る。

【0093】感光材料中に含有せしめる場合、構成層として染料と非拡散性モルダントとの結合物を含有する構成層を新設してもよく、その位置は、任意に選択出来るが、好ましくは、透明支持体に隣接した塗設層として用いるのが効果的である。

【0094】固体微粒子状分散物を作製する際の界面活性剤としては、アニオン性界面活性剤、ノニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤および両性界面活性剤のいずれでも使用できるが、好ましくは、例えばアルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキナフタレンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル類、スルホ琥珀酸エステル類、スルホアルキルポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、N-アシル-N-アルキルタウリン類などのアニオン性界面活性剤および例えばサポニン、アルキレンオキサイド誘導体、糖のアルキルエステル類などのノニオン界面活性剤である。

【0095】アニオン性界面活性剤および/またはノニオン性界面活性剤の使用量は、活性剤の種類あるいは前記染料の分散液条件などによって一様ではないが、通常、染料1g当たり0.1~2000mgでよく、好ましくは0.5~1000mgでよく、さらに好ましくは1から500mgでよい。染料の分散液での濃度としては、0.01~10重量%となるように使用され、好ましくは0.1~5重量%である。界面活性剤の添加位置は、染料の分散開始前に添加するのがよくまた、必要によっては分散終了後にさらに染料分散液に添加してもよい。これらアニオン性界面活性剤および/またはノニオン性界面活性剤は、それぞれ単独で使用してもよく、またそれぞれ2種以上を組合わせてもよく、さらに両者の活性剤を組合わせて用いてもよい。

【0096】本発明に係わるハロゲン化銀乳剤を支持体の片面のみに塗布する場合は、通常アンチハレーション染料含有層を設けることが一般的である。アンチハレーション染料含有層は、乳剤と支持体の間であっても、支持体を挟んで乳剤層の反対側であっても良いが、染料の選択の幅が広がることから乳剤層の反対側にバック層として設けるのが好ましい。染料含有層の露光光源の波長における透過濃度は0.4~1.5、好ましくは0.45~1.2である。染料の添加方法はその性質により水溶液添加、ミセル分散添加、固体分散添加などがある。

【0097】〈現像液、定着液〉本発明の処理方法について説明する。白黒ハロゲン化銀写真感光材料の現像液には、従来より現像主薬としてハイドロキノンで代表されるジヒドロキシベンゼン系化合物が多く用いられてきた。しかしながら、近年ハイドロキノンが生態学、毒物学的見地から好ましくないことが明らかにされ、さらにラボに於ける現像廃液の公害負荷(COD、BODが高い)も考慮するとその対応が望まれていた。

【0098】一方、アスコルビン酸などのエンジオール類は、現像主薬として機能することが従来から知られており、かつ生態学、毒物学上からも問題がない化合物であることから最近注目されてきた。

【0099】しかし、アスコルビン酸類を主薬とした現像液はハイドロキノン現像液に比べて高アルカリ化(例えばpH10.4~11.5)では酸化・分解が速く、酸の発生量が多いため、大きなpH低下を伴い、現像活性の安定性に欠けるという欠点を有していた。

【0100】そのため対応技術として例えば現像液を低pH化することで酸化分解そのものを抑制し、pH変動の安定性を向上する方法、或いは炭酸バッファー濃度を0.5モル/リットル以上にする事でバッファー能によりpH変動を抑制する方法などが開示されている。

【0101】これらのエンジオール類は、代表的にはアスコルビン酸或いはエリスルビン酸又はそれらから誘導される誘導体であり、市販品として入手できるか或いは容易に公知の合成法により合成することができる。

【0102】本発明に係るアスコルビン酸或いはエリスルビン酸又はそれらの誘導体の使用量は、現像液1リットル当たり0.05~120g、好ましくは10~60g、更に好ましくは40~50gであることが好ましい。

【0103】エンジオール類と超加成性を示す補助現像剤としては3-ピラゾリドン誘導体およびp-アミノフェノール誘導体が挙げられる。以下、補助現像剤の具体的化合物例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

【0104】1-フェニル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4-メチル-4'-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-5-メチル-3-ピラゾリドン、1-p-アミノフェニル-4,4'-ジメチル-3-ピラゾリドン、1-p-トリル-4,4'-ジメチル-3-ピラゾリドン、1-p-トリル-4-メチル-4'-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン、N-メチル-p-アミノフェノール、N-(β-ヒドロキシエチル)-p-アミノフェノール、N-(4-ヒドロキシフェニル)グリシン、2-メチル-p-アミノフェノール、p-ベンジルアミノフェノールなど。

【0105】上記本発明に係る現像液においては、ジヒドロキシベンゼン系現像剤を併用しても構わない。具体的化合物としては例えばハイドロキノン、クロロハイ

ドロキノン、プロモハイドロキノン、イソプロピルハイドロキノン、メチルハイドロキノン、2, 3-ジクロロハイドロキノン、2, 5-ジクロロハイドロキノン、2, 3-ジプロモハイドロキノン、2, 5-ジメチルハイドロキノン等が挙げられるが最も一般的に用いられてきたものはハイドロキノンである。

【0106】本発明の現像液、定着液を用いた処理方法においては、ともに補充液を用いて処理してもよい。補充量はとくに制限はないが感光材料四つ切り1枚当たり6~90ccの補充量でよく、好ましくは現像液、定着液ともに10~40ccの補充量でよい。

【0107】又、現像剤には保恒剤として特開平6-138591号公報に記載の亜硫酸塩の他、有機還元剤を用いることができ、その他特開平6-138591号公報に記載のキレート剤や硬膜剤の重亜硫酸塩付加物を用いることができる。また特願平4-92947号、同5-96118号の各号明細書に記載の銀スラッジ防止剤、特開平1-124853号に記載のシクロデキストリン化合物、米国特許第4, 269, 929号に記載のアミン化合物を添加するのも好ましい。

【0108】現像剤には緩衝剤を用いることが必要で、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、リン酸3ナトリウム、リン酸3カリウム、リン酸2カリウム、硼酸ナトリウム、硼酸カリウム、4硼酸ナトリウム(硼酸)、4硼酸カリウム、o-ヒドロキシ安息香酸ナトリウム(サリチル酸ナトリウム)、o-ヒドロキシ安息香酸カリウム、5-スルホ-2-ヒドロキシ安息香酸ナトリウム(5-スルホサリチル酸ナトリウム)、5-スルホ-2-ヒドロキシ安息香酸カリウム(5-スルホサリチル酸カリウム)等を挙げることができる。

【0109】現像促進剤としては、チオエーテル系化合物、p-フェニレンジアミン系化合物、4級アンモニウム塩類、p-アミノフェノール類、アミン系化合物、ポリアルキレンオキサイド、その他1-フェニル-3-ピラゾリドン類、ヒドラジン類、メソイオン型化合物、イオン型化合物、イミダゾール類等を必要に応じて添加することができる。

【0110】カブリ防止剤としては、沃化カリウムの如きアルカリ金属ハロゲン化合物及びベンゾトリアゾール、6-ニトロベンズイミダゾール、5-ニトロイソインダゾール、5-メチルベンゾトリアゾール、5-ニトロベンゾトリアゾール、5-クロロベンゾトリアゾール、2-チアゾリル-ベンズイミダゾール、2-チアゾリルメチル-ベンズイミダゾール、インダゾール、ヒドロキシアザインドリジン、アデニン等の有機カブリ防止剤が\*

A1 オセインゼラチン

水

ポリプロピレンオキシ-ポリエチレンオキシ

-ジサクシネートナトリウム塩(10%エタノール水溶液)

\*使用できる。

【0111】更に現像剤組成物には、メチルセロソルブ、メタノール、アセトン、ジメチルホルムアミド、シクロデキストリン化合物、特公昭47-33378号、同44-9509号の各号公報に記載の化合物を現像主薬の溶解度を上げるための有機溶剤として使用することができ、その他ステイン防止剤、スラッジ防止剤、重層効果促進剤も用いることができる。

【0112】定着液には定着主薬やキレート剤、pH緩衝剤、保恒剤等公知の化合物を用いることができ、例えば特開平4-242246号公報或は同5-113632号公報に記載のものが使用できる。

【0113】定着剤としてはチオ硫酸塩、チオシアン酸塩等が用いられ、更に保恒剤、pH調整剤、硬水軟化剤等を含んでいてもよい。

【0114】〈処理方法及びその装置〉本発明の感光材料を処理するのに有利な方法としては処理槽に固体処理剤を供給する機構を有する自動現像機で処理することである。

【0115】処理剤供給手段としては、固体処理剤が錠剤である場合、実開昭63-137783号、同63-97522号、実開平1-85732号等の各号公報に記載を参照でき、また顆粒や粉末である場合は、実開昭62-81964号、同63-84151号、特開平1-292375号等の各号公報に記載の重力落下方式や実開昭63-105159号、同63-195345号等の各号公報に記載のスクリー又はネジによる方式を参照できる。固体処理剤を投入する箇所は処理槽中であるが、好ましくは、感光材料を処理する処理部と連通し、該処理部との間を処理液が流動しているところであり、更には処理部との間に一定の処理液循環量があり溶解した成分が処理部に移動する構造が好ましい。又、固体処理剤は温調されている処理液中に投入されることが好ましい。

【0116】自動現像機を用いる場合、全処理時間(Dry to Dry)は特に限定されないが、10~90秒で処理されるのが好ましく、15~45秒が更に好ましく、15~30秒が最も好ましい。

【0117】以下、本発明を実施例にて説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

【0118】

【実施例】実施例1

〈種乳剤-1の調製〉下記のようにして種乳剤-1を調製した。

【0119】

24.2g

9657ml



臭化カリウム  
10%硝酸  
B1 2.5N硝酸銀水溶液  
C1 臭化カリウム  
水で  
D1 1.75N臭化カリウム水溶液

6.78ml  
10.8g  
114ml  
2825ml  
841g  
2825ml

下記銀電位制御量

42℃で特公昭58-58288号、同58-58289号の各号公報に示される混合攪拌機を用いて溶液A1に溶液B1及び溶液C1の各々464.3mlを同時混合法により1.5分を要して添加し、核形成を行った。

【0120】溶液B1及び溶液C1の添加を停止した後、60分の時間を要して溶液A1の温度を60℃に上昇させ、3%KOHでpHを5.0に合わせた後、再び溶液B1と溶液C1を同時混合法により、各々55.4ml/minの流量で42分間添加した。この42℃から60℃への昇温及び溶液B1、C1による再同時混合の間の銀電位（飽和銀-塩化銀電極を比較電極として銀イオン選択電極で測定）を溶液D1を用いてそれぞれ+8mV及び+16mVになるよう制御した。

\*20

A2	オセインゼラチン	34.03g
	ポリプロピレンオキシ-ポリエチレンオキシ-ジサクシネートナトリウム塩（10%エタノール水溶液）	
		2.25ml
	種乳剤-1	1.722モル相当
	水で	3150mlに仕上げる
B2	臭化カリウム	1734g
	水で	3644mlに仕上げる
C2	硝酸銀	2478g
	水で	4165mlに仕上げる
D2	3重量%のゼラチンと、沃化銀粒子（平均粒径0.05μ）から成る微粒子乳剤（*）	0.080モル相当

上記微粒子乳剤（\*）は0.06モルの沃化カリウムを含む5.0重量%のゼラチン水溶液6.64リットルに、7.06モルの硝酸銀と、7.06モルの沃化カリウムを含む水溶液それぞれ2リットルを、10分間かけて添加して得られた。なお、微粒子形成中のpHは硝酸を用いて2.0に、温度は40℃に制御し、該粒子形成後に、炭酸ナトリウム水溶液を用いてpHを6.0調整した。

【0124】反応容器内で溶液A2を60℃に保ちながら激しく攪拌し、そこに溶液B2の一部と溶液C2の一部及び溶液D2の半分を5分かけて同時混合法にて添加し、その後引き続き溶液B2と溶液C2の残量の半分を37分かけて添加し、また引き続き溶液B2の一部と溶液C2の一部及び溶液D2の残り全量を15分かけて添加し、最後に溶液B2とC2の残り全量を33分かけて添加した。この間、pHは5.8に、pAgは、8.8に終始保った。ここで、溶液B2と溶液C2の添加速度は臨界成長速度に見合ったように時間に対して関

\*【0121】添加終了後3%KOHによってpHを6に合わせ直ちに脱塩、水洗を行った。この種乳剤はハロゲン化銀粒子の全投影面積の90%以上が最大隣接辺比が1.0~2.0の六角平板粒子よりなり、六角平板粒子の平均厚さは0.064μm、平均粒径（円直径換算）は0.595μmであることを電子顕微鏡にて確認した。又、厚さの変動係数は40%、双晶面間距離の変動係数は42%であった。

【0122】〈〔Em-1〕の調製〉種乳剤-1と以下に示す4種の溶液を用い、平板状ハロゲン化銀乳剤〔Em-1〕を調製した。

【0123】

数様に変化させた。

【0125】添加終了後この乳剤を40℃に冷却し、公知の方法で限外濾過脱塩を行った後、10%ゼラチン溶液を加え50℃で30分間攪拌し、再分散した。再分散後40℃にてpHを5.80、pAgを8.06に調整した。

40 【0126】得られたハロゲン化銀乳剤を電子顕微鏡観察したところ、平均粒径0.984μm、平均厚さ0.22μm、平均アスペクト比約4.5、粒径分布の広さ18.1%の平板状ハロゲン化銀粒子であった。また、双晶面間距離の平均は0.020μmであり、双晶面間距離と厚さの比が5以上の粒子が全平板状ハロゲン化銀粒子の97%（個数）、10以上の粒子が49%、15以上の粒子が17%を占めていた。

50 【0127】〈〔Em-2〕の調製〉上記〔Em-1〕を40℃にて溶解し、硝酸銀溶液と沃化カリウム溶液を同時添加することによりpAgを7.5に調整した。このとき硝酸銀溶液と沃化カリウム溶液は、この調整中に

少量沈殿するハロゲン化銀の沃化銀含有率が12モル%となるような比で添加した。

【0128】次に最初の〔Em-1〕の量に対し、2モル%の塩化ナトリウム溶液を添加後、塩化カルシウム、臭化ナトリウム、沃化銀微粒子乳剤〔Em-1〕の調製で用いたのと同じもの、及び硝酸銀溶液をこの順番で添加した。硝酸銀の添加量はハロゲン化銀粒子の全銀量に対し6モル%になるような量を添加した。結局この〔Em-2〕の調製で添加したハロゲン化物の組成比(モル%)はC1:Br:I=42:42:16になるよう添加した。

【0129】得られた〔Em-2〕を電子顕微鏡観察したところ、周縁部のみならず主平面(111)面上の全面にエピタキシャル付着した多数のハロゲン化銀突起物が観察された。

【0130】〔Em-3〕の調製〔Em-2〕の調製において、塩化ナトリウムの添加と塩化カルシウムの添加の間に、銀1モルあたり例示増感色素D-3を0.6ミリモル、例示増感色素D-4を0.006ミリモル(いずれも銀1モルあたりの量)を固体微粒子状の分散物として添加した以外は〔Em-2〕の調製と同様にし、〔Em-3〕を調製した。

【0131】分光増感色素の固体微粒子状分散物は、分光増感色素の所定量を予め27℃に調温した水に加え高速攪拌機(ディゾルバー)で3,500rpmにて30~120分間にわたって攪拌することによって得た。

【0132】得られた〔Em-3〕を電子顕微鏡観察したところ、主平面(111)面の周縁部にエピタキシャル付着したハロゲン化銀突起物が観察された。

【0133】〔Em-1〕の化学増感得られた〔Em-1〕のハロゲン化銀1モル当たりの容積が300mlになるよう純水を加えてから50℃にし、ベンジルアデニンを20mg添加し、10分後に例示増感色素(D-3)、(D-4)を固体微粒子状の分散物として各々0.6モル、0.006モルを添加し、更に10分後にチオシアン酸アンモニウム塩を $3 \times 10^{-3}$ モル加えてさらに適量の塩化金酸とチオ硫酸ナトリウムを添加した。化学増感終了60分前に沃化銀微粒子4g及びトリフェニルホスフィンセレナイド分散物2gを添加し、その後4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン(TAI)の適量を添加し化学増感を終了した。

【0134】上記のトリフェニルホスフィンセレナイドの分散液は次のように調製した。即ち、トリフェニル\*

1, 1-ジメチロール-1-ブロム-1-ニトロメタン	10mg
t-ブチル-カテコール	70mg
ポリビニルピロリドン(分子量10,000)	1.0g
スチレン-無水マレイン酸共重合体	2.0g
ニトロフェニルトリフェニルホスホニウムクロリド	5.0mg
1, 3-ジヒドロキシベンゼン-4-スルホン酸アンモニウム	2.0g

\*オスフィンセレナイド120gを50℃の酢酸エチル30kg中に添加、攪拌し、完全に溶解した。他方で写真用ゼラチン3.8kgを純水38kgに溶解し、これにドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム25wt%水溶液93gを添加した。次いでこれらの2液を混合して直径10cmのディゾルバーを有する高速攪拌型分散機により50℃下において分散翼周速40m/秒で30分間分散を行った。その後速やかに減圧下で、酢酸エチルの残留濃度が0.3wt%以下になるまで攪拌を行い、酢酸エチルを除去した。その後、この分散液を純水で希釈して80kgに仕上げた。このようにして得られた分散液の一部を分取して上記実験に使用した。

【0135】なお、本実施例においては、表1に示すように還元増感を行う場合と、行わない場合とを含み、該還元増感を行う場合は上記ベンジルアデニン(20mg)を添加する5分前に還元増感剤の添加が行われる。また表1に示すようにセレン増感を行う場合と、行わない場合とを含み、該セレン増感を行う場合は上記トリフェニルホスフィンセレナイドが添加され、該セレン増感を行わない場合は上記トリフェニルホスフィンセレナイドが不添加とされる。

【0136】〔Em-2〕の化学増感〔Em-1〕の化学増感と同様にし、〔Em-2〕の化学増感を行った。

【0137】〔Em-3〕の化学増感増感色素D-3、D-4を添加しない〔Em-3〕では先に該増感色素D-3、D-4が添加されていること以外は〔Em-1〕の化学増感と同様にし、〔Em-3〕の化学増感を行った。

【0138】得られた乳剤に下記乳剤用添加剤を加えて、かつpHが6.20、銀電位が80mV(35℃)となるように炭酸ナトリウムと臭化カリウム液を用いて調整して17種類の乳剤塗布液を得た。次いでこれらの17種類の乳剤塗布液を、支持体上に金属銀換算片面当たり1.8g/m<sup>2</sup>となるように、かつゼラチン量として片面当たり1.7g/m<sup>2</sup>となるように塗布加工すると共に、下記保護層液用添加剤を片面当たりゼラチン付量0.7g/m<sup>2</sup>となるようにスライドホッパー型コーターを用い毎分80mのスピードで支持体上に両面同時塗布を行い、2分20秒で乾燥し試料1~17を得た。

【0139】(乳剤用添加剤)添加剤の量はハロゲン化銀1モル当たりの量で示した。

【0140】

2-メルカプトベンツイミダゾール-5-スルホン酸ナトリウム

1.5mg

 $C_6H_5OCH_2CH(OH)CH_2N(CH_2COOH)_2$ 

1.5g

1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール

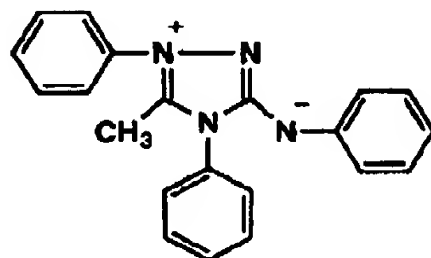
15mg

メタクリル酸-アクリル酸エチル共重合体

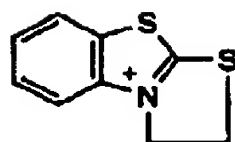
18g

【0141】

\* \* 【化4】



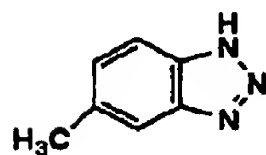
150mg

 $CH_3SO_3^-$ 

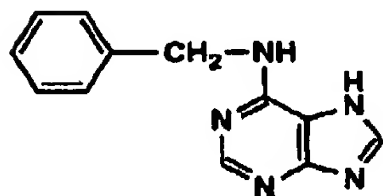
70mg

トリメチロールプロパン

10mg

 $1/2H_2SO_4 \cdot H_2O$ 

500mg



100mg

【0142】

(保護層液用添加剤)

石灰処理イナートゼラチン

58g

酸処理ゼラチン

2g

ナトリウム-*i*-アミル-*n*-デシルスルホサキシネート

1.0g

ポリメチルメタクリレート、面積平均粒径3.5μmのマット剤

0.4g

二酸化ケイ素粒子、面積平均粒径1.2μmのマット剤

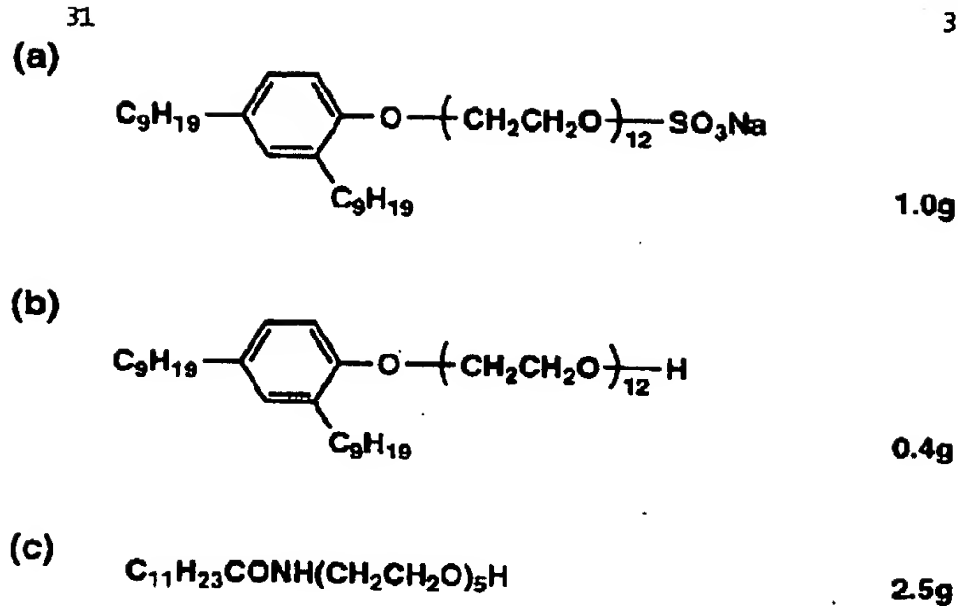
0.7g

ルドックスAM (デュボン社製) (コロイドシリカ)

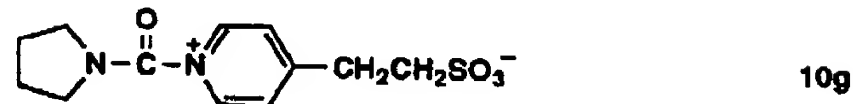
3.0g

下記界面活性剤(a)、(b)、(c)及び硬膜剤添加 【化5】

【0143】



## 硬膜剤



【0144】

ビスービニルスルホニルメチルエーテル

0.4g

【レダクトン類を現像主薬とする固体現像剤の調製】固体処理剤を以下のように作製した。

【0145】〈造粒物(A)〉1-フェニル-3-ピラゾリドン300g、N-アセチル-D、L-ベンシラミン10g、グルタルアルデヒド重亜硫酸ナトリウム付加物500gをそれぞれ市販のパンタムミル中で平均10μmになるまで粉碎する。この微粉にメタ重亜硫酸ナトリウム1500g、エリソルビン酸ナトリウム4000g、結合剤D-ソルビット600gを加え、ミル中で30分混合して市販の攪拌造粒機中で室温にて約10分間、30mlの水を添加することにより造粒した後、造粒物を流動層乾燥機で40℃にて2時間乾燥して造粒物の水分をほぼ完全に除去する。

【0146】〈固体現像剤Aの作製〉このようにして得られた造粒物(A)を1-オクタンスルホン酸ナトリウム80gと25℃、40%RH以下に調湿された部屋で混合機を用いて10分間均一に混合した後、得られた混合物を菊水製作所(株)製タフプレストコレクト1527HUを改造した打錠機により1錠当たり充填量を10gにして圧縮打錠を行い、レダクトン類主薬系現像錠剤を作製した。

【0147】〈造粒物(B)〉炭酸カリウム9000g、重炭酸ナトリウム100gをそれぞれ市販のパンタムミル中で平均10μmに成る迄粉碎する。各々の微粉にジエチレンアミンペンタ5酢酸(DTPA・5H)250g、1-(3-スルホフェニル-ナトリウム)-5-メルカプト-テトラゾール45g、5-メルカプト-テトラゾール-1-酢酸ナトリウム10g、K17g、

メチル-β-シクロデキストリン200g、結合剤マンニトール2000g、D-ソルビット700gを加えミル中で30分混合して市販の攪拌造粒機中で室温にて約15分間、30mlの水を添加することにより造粒した後、造粒物を流動乾燥機で40℃にて2時間乾燥して造粒物の水分をほぼ完全に除去する。

【0148】〈固体現像剤Bの作製〉このようにして得られた造粒物(B)を1-オクタンスルホン酸ナトリウム150gと25℃、40%RH以下に調湿された部屋で混合機を用いて10分間均一に混合した後、得られた混合物を菊水製作所(株)製タフプレストコレクト1527HUを改造した打錠機により1錠当たり充填量を10gにして圧縮打錠を行い、アルカリ現像錠剤を作製した。

【0149】固体現像剤A及びBは防湿のためアルミを含有させたビロ-袋に4.01量分ずつ封入包装した。

【0150】〔定着剤の調製〕以下の操作定着液として1001量になる固体定着剤を作製した。

【0151】〈造粒物(C)〉チオ硫酸アンモニウム/チオ硫酸ナトリウム(90/10重量比)15000gを市販のパンタムミル中で平均10μmに成るまで粉碎する。この微粉に亜硫酸ナトリウム500g、Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>750g、結合剤バインフロー1300gを加え水添加量を50mlにして攪拌造粒を行い、造粒物を流動層乾燥機で40℃で乾燥して水分をほぼ完全に除去する。

【0152】〈造粒物(D)〉硫酸アルミニウム8水塩1200g、琥珀酸1200g、酒石酸300gを市販

30

40

50

のバンタムミル中で平均 $10\mu\text{m}$ に成るまで粉碎する。この微粉にD-マンニット250g、D-ソルビット120g、PEG#4000を160g加え水添加量30mlにして攪拌造粒を行い造粒物を流動層乾燥機で40°Cで乾燥して水分を完全に除去する。

【0153】〈固体定着剤の作製〉このようにして得られた造粒物(C)に $\beta$ -アラニン3000g、酢酸ナトリウム4330g、更に1-オクタンスルホン酸ナトリウムを総重量の1.5%になるように添加し、一方造粒物(D)にメタ重亜硫酸ナトリウム750gと1-オクタンスルホン酸ナトリウムを総重量の1.0%になるように添加し、それぞれ、25°C、40%RH以下に調湿された部屋で混合機を用いて10分間均一に混合した後、得られた混合物を菊水製作所(株)製タフプレストコレクト1527HUを改造した打錠機により1錠当たり充填量を(C)は10.2g、(D)は11.2gにして圧縮打錠を行い、直径30mmの円筒形の定着錠剤を作製した。これを、防湿のためにアルミを含有させたビロー袋に4.01量分ずつ封入包装した。

【0154】〈処理方法〉下記現像液及び定着液のそれぞれにホウ酸有り(7.5g/リットル)、無しと、前\*

(現像液用スターター処方)

KBr	5.5g
$\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{S}(\text{CH}_2)_4\text{S}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$	0.05g
N-アセチル-D, L-ペニシラミン	0.10g
メタ重亜硫酸ナトリウム	
水仕上げ	

なお、TCX-201を現像、定着ともに各々の固体処理剤が投入できるように改造ケミカルミキサー投入口を設け、固体処理剤溶解用に内蔵ケミカルミキサーも改造した。

【0157】現像、定着ともに各々の固形剤の投入口にそれぞれの包装袋を手で開封したものをセットし内蔵ケミカルミキサーに錠剤を落とすと同時に温水(25~30°C)を注水し攪拌溶解しながら溶解時間25分で4.01に調液する。これを現像、定着補充液として用いた。

【0158】現像剤を溶解した時のpHは10.15になるように酢酸、KOHで微調整した。定着液の溶解補充液のpHは4.80であった。

【0159】内蔵ケミカルミキサーは調液槽と予備タンク槽に分かれており調液槽容量は4.01、予備タンク容量も4.01でありフィルムをランニング処理中に調液槽で作製された補充液が無くなっても、又攪拌溶解時間(約25分)中に無補充状態に成らない様に補充液が供給されるように予備タンクを設けた。

【0160】スターターを添加した時の開始現像液のpHは9.90であった。

【0161】〈ランニング安定性の評価〉

《濃度ムラの評価》作製した試料1~17をそれぞれ大

\*記17種類の試料とを組み合わせ、自動現像機TCX-201(コニカ(株)社製)の改造機を使用して後述する方法で表1に記載の26種類の処理テストを行った。このときの現像温度35°C、定着温度35°Cで処理時間dry to dry 40秒の条件で処理を行った。補充液の補充は160ml/m<sup>2</sup>で行った。

【0155】スタート時の現像タンク内の現像液は上記の封入包装済みの現像錠剤を後述する改造ケミカルミキサーで希釈水4lで希釈溶解した。尚、錠剤は完全に溶解し、析出物は見られなかった。このようにして仕上げた現像液の7.8lをTCX-201(コニカ(株)社製)に入れ、下記スターターを加えてスターター液として現像槽を満たして処理を開始した。スターター添加量は35cc/lであった。定着液は上記の封入包装済みの定着錠剤を後述する改造ケミカルミキサーで希釈水4lで希釈溶解した。尚、錠剤は完全に溶解し、析出物は見られなかった。このようにして仕上げた定着液5.6lをTCX-201の定着処理タンクに入れてスターター液とした。

【0156】

下記開始液がpH9.90になる量  
35cc

角サイズに断裁し、該17種類の試料とホウ酸有り、無しの2種類の処理液(現像液、定着液)とを表1の如く組み合わせ用いて処理後の光学濃度が1.0となるように全面均一な露光を施し、表1の26種類のランニング処理テストを行った。ランニングは各テスト毎に1日当たり50枚処理を行い、初日(スターター液の状態)、5日目で250枚、10日目で500枚に達した時点で以下の基準で5段階の評価を行い、その結果を表1に示した。

【0162】5:濃度ムラが認められない

4:注視するとフィルム辺縁部に僅かに濃度ムラが認められるが、実用上問題ないレベルである

3:注視するとフィルム全体に僅かに濃度ムラが認められるが、実用上問題ないレベルである

2:フィルム辺縁部にはっきりと濃度ムラが発生し実用上支障がある

1:フィルム全面に強く濃度ムラが発生し、実用不可能である

《残色の評価》上記26種類の処理テストにおいて、上記17種類の各試料を未露光のまま5枚連続で、ランニング処理初日(スターター液の状態)、5日目で250枚、10日目で500枚に達した時点で以下の基準で5段階で評価し、5枚の平均レベルを表1に示した。

【0163】

5：全く残色汚染なし

4：わずかに残色汚染あり

3：やや残色汚染が認められるが、実用上問題ないレベルである

\* 2：残色汚染がやや多く発生し実用上支障がある

1：残色汚染が強く発生し、実用不可能である

【0164】

【表1】

\*

処理 テスト No.	試料 No.	使用 乳剤	還元増感剤		セレン増感剤 トリフェニルメスフィン セリナイト分微物	現像液及び定着液 中の酢酸添加量 (g/L)	ランニング安定性						備考
			種類	添加量 (t/Age)			濃度ムラ			残色			
							初日	5日	10日	初日	5日	10日	
1	1	Em-1	-	-	有り	7.5	2	2	1	2	2	1	比較
2	2	Em-1	二酸化チタン素	$1.2 \times 10^{-5}$	有り	7.5	2	2	1	2	2	1	比較
3	3	Em-1	L-アスコルビン酸 Na	$2.5 \times 10^{-3}$	有り	7.5	2	2	1	2	2	1	比較
4	1	Em-1	-	-	有り	0	2	2	2	2	2	2	比較
5	2	Em-1	二酸化チタン素	$1.2 \times 10^{-5}$	有り	0	2	2	2	2	2	2	比較
6	3	Em-1	L-アスコルビン酸 Na	$2.5 \times 10^{-3}$	有り	0	2	2	2	2	2	2	比較
7	4	Em-2	-	-	有り	7.5	3	2	2	3	2	2	比較
8	5	Em-2	二酸化チタン素	$1.2 \times 10^{-5}$	有り	7.5	3	2	2	3	2	2	比較
9	6	Em-2	L-アスコルビン酸 Na	$2.5 \times 10^{-3}$	有り	7.5	3	2	2	3	2	2	比較
10	4	Em-2	-	-	有り	0	5	4	4	5	4	4	本発明
11	5	Em-2	二酸化チタン素	$1.2 \times 10^{-5}$	有り	0	5	5	4	5	5	5	本発明
12	6	Em-2	L-アスコルビン酸 Na	$2.5 \times 10^{-3}$	有り	0	5	5	4	5	5	5	本発明
13	7	Em-3	-	-	有り	7.5	3	2	2	2	2	2	比較
14	8	Em-3	二酸化チタン素	$1.2 \times 10^{-5}$	有り	7.5	3	2	2	3	2	2	比較
15	9	Em-3	L-アスコルビン酸 Na	$2.5 \times 10^{-3}$	有り	7.5	3	2	2	3	2	2	比較
16	7	Em-3	-	-	有り	0	5	5	4	5	5	4	本発明
17	8	Em-3	二酸化チタン素	$1.2 \times 10^{-5}$	有り	0	5	5	5	5	5	5	本発明
18	9	Em-3	L-アスコルビン酸 Na	$2.5 \times 10^{-3}$	有り	0	5	5	5	5	5	5	本発明
19	10	Em-3	二酸化チタン素	$1.0 \times 10^{-4}$	有り	0	5	5	5	5	5	5	本発明
20	11	Em-3	二酸化チタン素	$1.0 \times 10^{-6}$	有り	0	5	5	5	5	5	5	本発明
21	12	Em-3	L-アスコルビン酸 Na	$1.0 \times 10^{-4}$	有り	0	5	5	5	5	5	5	本発明
22	13	Em-3	L-アスコルビン酸 Na	$1.0 \times 10^{-2}$	有り	0	5	5	5	5	5	5	本発明
23	14	Em-1	-	-	無し	0	2	2	2	2	2	2	比較
24	15	Em-2	-	-	無し	0	5	4	4	5	4	4	本発明
25	16	Em-3	-	-	無し	0	5	4	4	5	4	4	本発明
26	17	Em-3	二酸化チタン素	$2.5 \times 10^{-3}$	無し	0	5	5	4	5	5	5	本発明

【0165】表1から、本発明の試料は、濃度ムラや残

色等の発生がなく、良質の画像が得られることがわか ※ 【0166】

実施例2

(種乳剤2の調製)

(溶液A3)



37

オセインゼラチン

K I

NaCl

蒸留水で

(溶液B3)

硝酸銀

蒸留水で

(溶液C3)

K I

NaCl

蒸留水で

(溶液D3)

NaCl

蒸留水で

40℃において、特公昭58-58288号公報に記載の混合攪拌機中の溶液A3に、溶液B3の684mlと溶液C3の全量を1分間かけて添加した。EAgを149mVに調整し、20分間オストワルド熟成した後に溶液A3の残り全量と溶液D3の全量を40分かけて添加した。その間、EAgは149mVに制御した。

【0167】添加終了後、直ちに脱塩、水洗を行い平板状種乳剤-2とした。得られた種乳剤はハロゲン化銀粒\*

(溶液A4)

オセインゼラチン

$$\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_m-$$

$$-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H} \quad (n+m=5\sim7)$$

10%メタノール水溶液

種乳剤-2

蒸留水で

(溶液B4)

3.50N AgNO<sub>3</sub>水溶液

(溶液C4)

NaCl

蒸留水で

(溶液D4)

1.75N NaCl水溶液

40℃において、特公昭58-58288号公報に記載の混合攪拌機を用いて、溶液A4に溶液B4及び溶液C4の全量を同時混合法(ダブルジェット法)により添加終了時の流速が添加開始時の流速の3倍になるように110分の時間を要し添加成長を行った。

【0170】この間の銀電位は溶液D4を用いて+115mVになるように制御した。添加終了後、過剰な塩類を除去するため以下に示す方法で沈澱脱塩を行った。

【0171】1. 混合終了した反応液を40℃にして、フェニルカルバモイル基で変性された(置換率90%)変性ゼラチンを20g/AgX1モル加え、56wt%酢酸を加えてpHを4.30まで落とし、静置しデカンテーションを行う

2. 40℃の純水1.8リットル/AgX1モルを加

38

37.5g

0.625g

16.5g

7500mlとする

1500g

2500mlとする

4g

140g

684mlとする

375g

1816mlとする

\*子の全投影面積の60%以上が(1, 0, 0)面を主平面とする平板状粒子よりなり、平均厚さ0.07μm、平均直径は0.5μm、変動係数は25%であることが電子顕微鏡観察により判明した。

【0168】(塩化銀平板乳剤[Em-4]の調製)以下

20 下の4種類の溶液を用いて平板状高塩化銀乳剤を作製した。

【0169】

29.4g

1.45ml

1.05モル相当

3000mlとする

2240ml

455g

2240mlにする

下記銀電位制御量

え、10分間攪拌させた後、静置、デカンテーションを行う

3. 上記2の工程をもう1回繰り返す

40 4. 次いで、後ゼラチン15g/AgX1モルと炭酸ナトリウム、水を加え、pH6.0にして分散させ、450ml/AgX1モルに仕上げる。

【0172】得られた乳剤[Em-4]の約3000個を電子顕微鏡により観察・測定し形状を分析したところ、全投影面積の80%以上が(1, 0, 0)面を主平面とする、平均直径1.09μm、平均厚さ0.21μmの平板状粒子であり、変動係数は24%であった。

【0173】得られた乳剤[Em-4]を表2の如く、実施例1の乳剤[Em-1]の場合と同様に化学増感されるが、該化学増感の中還元増感及びセレン増感の有

り、無しにより9種類のハロゲン化銀乳剤を調製した。  
この9種類のハロゲン化銀乳剤と実施例1の乳剤〔Em-1〕の還元増感及び化学増感の有、無しによる表2の3種類のハロゲン化銀乳剤、計12種類のハロゲン化銀乳剤を用いて、実施例1の場合と同様にしてそれぞれ支持体上に塗布加工して12種類の感光材料を作製した。これらを試料1～3、18～26とした。得られた\*

\* 該12種類の試料1～3と18～26を用い、かつホウ酸有り、無しの2種類の処理液（現像液及び定着液）を組み合わせ用いて実施例1の場合と同様にして自動現像機TCX-201の改造機を用いて濃度ムラ及び残色の評価を行い、それらの結果を表2に示した。

【0174】

【表2】

処理 テスト No.	試料 No.	使用 乳剤	還元増感剤		増感剤 トリフェニルメチン ヘキサトリフルオロエチル ヘキサフルオロエチル	現像液及び定着液 中のヘキサフルオロエチル (g/L)	ランニング安定性						備考
			種類	添加量 (mg/Ag <sup>+</sup> )			初日	5日	10日	初日	5日	10日	
27	1	Em-1	-	-	有り	7.5	2	2	1	2	2	1	比較
28	2	Em-1	二酸化チタン	$1.2 \times 10^{-5}$	有り	7.5	2	2	1	2	2	1	比較
29	3	Em-1	L-アスコルビン酸 Na	$2.5 \times 10^{-3}$	有り	7.5	2	2	1	2	2	1	比較
30	1	Em-1	-	-	有り	0	2	2	2	2	2	2	比較
31	2	Em-1	二酸化チタン	$1.2 \times 10^{-5}$	有り	0	2	2	2	2	2	2	比較
32	3	Em-1	L-アスコルビン酸 Na	$2.5 \times 10^{-3}$	有り	0	2	2	2	2	2	2	比較
33	18	Em-4	-	-	有り	7.5	3	3	2	3	3	2	比較
34	19	Em-4	二酸化チタン	$1.2 \times 10^{-5}$	有り	7.5	3	3	3	3	3	3	比較
35	20	Em-4	L-アスコルビン酸 Na	$2.5 \times 10^{-3}$	有り	7.5	3	3	3	3	3	3	比較
36	18	Em-4	-	-	有り	0	5	4	4	5	4	4	本発明
37	19	Em-4	二酸化チタン	$1.2 \times 10^{-5}$	有り	0	5	5	4	5	5	5	本発明
38	20	Em-4	L-アスコルビン酸 Na	$2.5 \times 10^{-3}$	有り	0	5	5	4	5	5	5	本発明
39	21	Em-4	二酸化チタン	$1.0 \times 10^{-4}$	有り	0	5	5	5	5	5	5	本発明
40	22	Em-4	二酸化チタン	$1.0 \times 10^{-6}$	有り	0	5	5	5	5	5	5	本発明
41	23	Em-4	L-アスコルビン酸 Na	$1.0 \times 10^{-4}$	有り	0	5	5	5	5	5	5	本発明
42	24	Em-4	L-アスコルビン酸 Na	$1.5 \times 10^{-2}$	有り	0	5	5	5	5	5	5	本発明
43	25	Em-4	-	-	無し	0	5	4	4	5	4	4	本発明
44	26	Em-4	二酸化チタン	$2.5 \times 10^{-3}$	無し	0	5	5	4	5	5	5	本発明

【0175】表2から、本発明の試料は、濃度ムラや残色等の発生がなく、良質の画像が得られることがわかる。

【発明の効果】実施例により実証されたように本発明の感光材料の処理方法によれば、処理液の補充量が少ない処理システムでも濃度ムラや残色等の処理ムラの発生が\*

\*なく、良質の画像が安定して得られる等、優れた効果を有する。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

G 0 3 C 5/31

G 0 3 C 5/31